

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24. 3. 2004

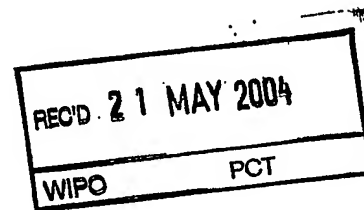
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 5 6 0 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 5 6 0 9]

出 願 人 三 菱 重 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

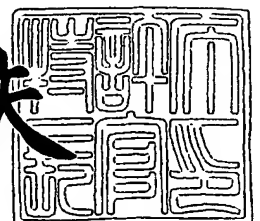


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 200300023

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/00

【発明の名称】 遮熱コーティング材料

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1 三菱重工業株式会社 先進技術研究センター内

【氏名】 志田 雅人

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1 三菱重工業株式会社 先進技術研究センター内

【氏名】 秋山 勝徳

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地 1 三菱重工業株式会社 先進技術研究センター内

【氏名】 永野 一郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区錦町 1 2 番地 菱日エンジニアリング株式会社内

【氏名】 太田 悟志

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100112737

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤田 考晴

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【その他】

国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構ナノジェットコーティング技術プロジェクト委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908282

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 遮熱コーティング材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐熱合金母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式 $A_2B_2O_7$ (但し、前記構成元素 A は、La, Nd, Sr から選ばれる元素であり、前記構成元素 B が、Ti, Si, Nb, Ta から選ばれる元素である) で表される組成物を主体として含むことを特徴とする遮熱コーティング材料。

【請求項 2】 耐熱合金母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式 X_2YO_4 で表される K_2NiF_4 構造を有する組成物を主体として含むことを特徴とする遮熱コーティング材料。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の遮熱コーティング材料であって、

前記構成元素 X が La 又は Sr であり、構成元素 Y が Ni 又は Ti であることを特徴とする遮熱コーティング材料。

【請求項 4】 耐熱合金母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式 $Sr_3Ti_2O_7$ 又は $Sr_4Ti_3O_{10}$ で表される組成物を主体として含むことを特徴とする遮熱コーティング材料。

【請求項 5】 耐熱合金母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式 $LaTaO_4$ で表される組成物を主体として含むことを特徴とする遮熱コーティング材料。

【請求項 6】 請求項 1, 3～5 に記載の組成物から選ばれる 2 種類以上を複合化させたセラミック組成物を主体として含むことを特徴とする遮熱コーティング材料。

【請求項 7】 耐熱合金母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式 M_2SiO_4 （但し、構成元素Mは2価の金属元素）で表されるオリビン型構造を有する組成物を主体として含むことを特徴とする遮熱コーティング材料。

【請求項8】 請求項7に記載の遮熱コーティング材料であって、前記構成元素Mが、Mg又はNiであることを特徴とする遮熱コーティング材料。

【請求項9】 耐熱合金母材の表面に被覆される遮熱コーティング膜に適用できる遮熱コーティング材料であって、

組成式 $(MM')_2SiO_4$ （但し、構成元素M、M' はいずれも2価の金属元素）で表されるオリビン型構造を有する組成物を主体として含むことを特徴とする遮熱コーティング材料。

【請求項10】 請求項9に記載の遮熱コーティング材料であって、前記構成元素Mが、Mg又はNiであり、前記構成元素M' が、Ca, Co, Ni, Fe, Mnから選ばれる金属元素であることを特徴とする遮熱コーティング材料。

【請求項11】 請求項1から10のいずれか1項に記載のセラミック組成物とジルコニア系材料とを複合化させた組成物を主体として含むことを特徴とする遮熱コーティング材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発電用ガスタービンの動翼、静翼、燃焼器、およびジェットエンジンなどの高温環境下で使用される機器部品に適用可能な遮熱コーティング材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ガスタービンやジェットエンジンなどの高効率化のために、その燃焼ガスは高温化の一途をたどっている。そのために金属製部品を高温（例えば1500℃級ガスタービンで翼表面温度は約1400℃）から保護するため、部品の表面には

遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating: TBC) が施されている。この遮熱コーティングの材料としては、希土類安定化ジルコニアをはじめとする低熱伝導性のセラミックスが用いられている (例えば、特許文献 1, 2 参照)。上記遮熱コーティングは、金属製部品である基材上に減圧プラズマ溶射等で金属接合層を施した上に大気圧プラズマ溶射により施工される。

【0003】

大気圧プラズマ溶射によって金属製部品上に施された遮熱コーティングは、緻密な組織ではなく内部に多数の気孔を有している。図 1 に遮熱コーティングの組織の模式図を示す。図 1 に示すように、遮熱コーティング 1 の組織中には、径が数十 μm におよぶ大気孔 2、径が数 μm 程度の小気孔 3、幅の狭い線状の気孔 4, 5 など、さまざまな形状の気孔が存在している。遮熱コーティング 1 自体が低熱伝導性のセラミックスであるのと同時に、内部に存在するこのような多数の気孔 2~5 によって材料の断熱性能が保たれており、基材である金属製部品の高温環境下での使用が可能となっている。

【0004】

遮熱コーティングも含め、高温構造材料として用いる際のジルコニアとは単一組成 (ZrO_2) ではなく、安定化剤として希土類酸化物等を数モル%添加した状態 (部分安定化ジルコニア) で用いられる。なぜならば安定化剤を添加していない純ジルコニア (ZrO_2) では、

~1000℃ 2370℃

単斜晶 \longleftrightarrow 正方晶 \longleftrightarrow 立方晶

といった 2 つの相転移があつて、そのまま単独では昇降温時に単斜晶、正方晶間の相転移に伴う急激な体積変化が生じ破壊してしまうため、高温構造材料として使用できないのである。そこで希土類酸化物等を数モル%添加し、使用温度域相である正方晶相を低温でも安定化させ、単斜晶相を生成させないようにする必要がある。安定化剤量を制御し、正方晶相を安定化させた部分安定化ジルコニアであっても、高温長時間使用ならびに昇降温を繰り返す熱サイクル時に次第に単斜晶相が析出するという報告もあり、ジルコニアを遮熱コーティングとして使用する際の重要な問題点となっている。

【0005】

ジルコニアに代わる遮熱コーティング材料として、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ をはじめとする立方晶パイロクロア型構造の材料を適用するという報告（特許文献3～5参照）もある。係る文献では、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ は、熱伝導率がジルコニアのそれよりも小さいこと、また酸素透過性がジルコニアのそれに比べて小さいことにより、遮熱コーティング材料として好適であるとされている。しかしながら $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の熱膨張率はジルコニアのそれよりも小さいため、実際には基材となる金属製部品との間に引っ張り応力が残留するであろうという問題を抱えている。

【0006】

【特許文献1】

特開平8-074505号公報

【特許文献2】

特開平10-183013号公報

【特許文献3】

特開平10-212108号公報

【特許文献4】

ヨーロッパ特許第0848077号

【特許文献5】

米国特許第6117560号

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このように、ジルコニア系遮熱コーティング材料には相の安定性確保が不可欠である。また遮熱コーティングとして用いる材料には、融点が高く、熱伝導率が極力小さく、また基材となる金属製部品との間に引っ張り応力を生じさせないように熱膨張率はできる限り金属製部品のそれに近いことが求められる。

【0008】

本発明は、上記課題を解決するために成されたものであって、相転移といった問題を抱えず、融点の使用温度域よりも高く、熱伝導率がジルコニアのそれより

も小さく、かつ熱膨張率がジルコニアのそれよりも大きい、新規の遮熱コーティング材料を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上述したように、使用温度よりも高い融点を持ち、熱伝導率が小さく、熱膨張率の大きい材料を、ジルコニアに代わる新規の遮熱コーティング材料として提供すべく、本発明者らは第一原理計算を用いて材料の探索を行った。前記「第一原理計算」は、量子力学の基礎方程式を解く条件を変えることにより、ナノメートルスケールでの種々の物性値を得る方法である。

そして本発明者らが、使用温度である 1400°C よりも高い融点を持ち、できるだけ熱伝導率が小さく、できるだけ熱膨張率が大きいという条件で計算した結果、ペロブスカイトから派生した斜方晶あるいは単斜晶構造（例えば組成式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で表される板状ペロブスカイト構造）、あるいは c 軸/ a 軸比が 3 以上である正方晶の層状構造（例えば K_2NiF_4 構造や $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 構造、 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 構造）のもの、さらには組成式 LaTaO_4 で表されるものにおいて前記要求を満たし得ることを見出した。それらの材料はホタル石型構造を持つジルコニア系材料や立方晶パイロクロア系材料に比べ結晶構造が複雑であることから低熱伝導性を示すことが期待でき、また一軸方向に長いことから高熱膨張性を示すことが期待でき、新規の遮熱コーティング材料として適していると考えられる。

【0010】

前記組成式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で表されるペロブスカイトから派生した構造を有する本発明の遮熱コーティング材料においては、前記構成元素 A は、 La 、 Nd 、 Sr のいずれかより選択され、前記構成元素 B が Ti 、 Si 、 Nb 、 Ta のいずれかより選択されることが好ましい。これらの元素を用いることで、ジルコニアに比して熱膨張率が大きく、かつ熱伝導率が小さい、遮熱コーティング膜を形成するのに好適な材料が得られることが本発明者らにより確認されている。

【0011】

また、前記 K_2NiF_4 構造を有し、組成式 X_2YO_4 で表される本発明の遮

熱コーティング材料において、前記構成元素Xは、La又はSrとされ、構成元素Yは、Ni又はTiとされることが好ましい。これらの元素を用いることで、ジルコニアに比して熱膨張率が大きく、かつ熱伝導率が小さい、遮熱コーティング膜を形成するのに好適な材料が得られることが本発明者らにより確認されている。

【0012】

上記に挙げた遮熱コーティング材料は、それだけで十分に高熱膨張性、低熱伝導性を発揮するが、これらの組成物から選ばれる2種類以上の組成物を複合化したとしても、その高熱膨張性、低熱伝導性を損なわないであろうことは容易に推定でき、遮熱コーティング材料として十分適していると考えられる。あるいは、上記遮熱コーティング材料、あるいはそれらを複合化した材料に、他の元素を添加したとしても、結晶構造を損なわない程度であれば、その高熱膨張性、低熱伝導性を損なわないであろうことは容易に推定できる。

【0013】

また別途調査・研究を行った結果、本発明者らは組成式 M_2SiO_4 もしくは $(MM')_2SiO_4$ （ただしM、M'は2価の金属元素）で表されるオリビン型構造をもった材料が、使用温度よりも高い融点を持ち、熱伝導率が小さく、熱膨張率が大きいという条件に合致することを見出した。特に前記構成元素Mが、Mg又はNiであり、前記構成元素M'がCa, Co, Ni, Fe, Mnから選ばれる金属元素であるのが望ましい。これらの金属元素は、その多くが天然に安定に存在する橄欖石群の鉱物である。また特に、上記金属元素のうちでも、Mg、Caは希土類に比べ価格も安価である。

さらに M_2SiO_4 は密度がジルコニアのそれにくらべ1/2～5/6程度であるため、遮熱コーティング膜として施工した際の総重量の軽減が図れ、ガスタービン等の効率に好影響を及ぼすことが期待でき、実用的にも適っている。

【0014】

さらに本発明において計算ならびに調査・研究によって導き出したこれらの材料は、それだけで十分に高熱膨張性、低熱伝導性を発揮するが、現用のジルコニア系材料と複合化して用いても、後述の実施例中で説明する複合化の式に従えば

、その高熱膨張性、低熱伝導性を損なわないであろうことは容易に推定でき、ジルコニア系材料と複合化した場合でも遮熱コーティング材料として十分適していると考えられる。

【0015】

次に、本発明の耐熱部材は、先に記載の本発明の遮熱コーティング材料を用いた遮熱コーティング膜を基材上に形成したことを特徴としている。この構成によれば、現用のジルコニアに比して、高い熱膨張率と、低い熱伝導率を示す、本発明の遮熱コーティング材料で構成された被膜を有することで、優れた耐熱性を奏するとともに、温度サイクル時の被膜の耐剥離性にも優れ、長時間の使用に耐える耐熱部材を提供することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を、図表を参照しながら説明する。

【実施例1】

量子力学の基礎方程式を解く条件を変えることにより、ナノメートルスケールでの種々の物性値が得られる事が知られている。この手法は、実験結果を計算のパラメーターとして一切用いないという、非経験的な計算を行い、求める情報を得るという研究手法であり、「第一原理計算」と呼ばれている。本発明においては、この第一原理計算を、結晶構造から熱膨張率 α と熱伝導率 λ とを推定するために用いた。

(出典: "http://www.nistep.go.jp/achiev/ftx/jpn/stfc/stt009j/feature3.html#4-0", 「科学技術動向」 2001年12月号, 文部科学省 科学技術政策研究所 科学技術動向研究センター)

【0017】

まず、本発明者らは、第一原理計算により、結晶構造から推定される熱膨張率 α 、及び熱伝導率 λ について検討し、組成式 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, La_2NiO_4 , LaTaO_4 で表される組成物を選定した。

そして、それぞれの構成元素の酸化物または炭酸塩を出発原料に選び、所定比

となるように秤量し、ボールミルを用いて固相混合した。混合粉を乾燥した後、 1200°C で仮焼した。得られた仮焼粉を粉末X線回折により同定したところ、未反応原料成分は残っておらず、すべての試料で単相になっていることが確認された。

【0018】

次いで、上記各試料を 1400°C で焼成し、その焼結体から $4 \times 4 \times 15 \text{ mm}$ の棒状試料を切出して、熱膨張率を測定した。 1000°C における熱膨張率の値を表1に示す。なお比較材として3YSZ ($3 \text{ mol \% Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$: イットリア部分安定化ジルコニア) の熱膨張率の値も表中に記載した。

【0019】

【表1】

材料名	熱膨張率 [$\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]
3YSZ (比較材)	9.92
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10.01
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	7.97
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	9.60
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	10.77
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	7.93
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	11.99
La_2NiO_4	13.98
LaTaO_4	5.33

【0020】

作製した試料のうち、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 La_2NiO_4 において熱膨張率が3YSZのそれよりも大きな値を示している。このことは、これらの材料を遮熱コーティングとして使用した場合、下地の金属製部品との間に引っ張り応力を生じる可能性が現用のジルコニアよりも小さいということを示唆している。

【0021】

次に、 $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 La_2NiO_4 、 LaTaO_4 について、 1400°C で焼成し、その焼結体から直径 $10\text{mm}\phi$ 、厚さ 1mm の円盤状試料を切出し、レーザーフラッシュ法により、熱伝導率を測定した。室温における熱伝導率の値を表2に示す。なお比較材として3YSZの熱伝導率の値(1000°C 、文献値)も表中に記載した。

【0022】

【表2】

材料名	熱伝導率 [W/mK]
3YSZ (比較材)	2.2 (1000°C 、文献値)
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2.57
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	1.68
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2.28
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	1.74
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	2.99
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	5.64
La_2NiO_4	2.66
LaTaO_4	2.11

【0023】

材料の熱伝導率 λ と比熱 C 、熱伝達媒体(フォノン)の平均自由行程 L 、その運動速度 v との間には、下記に示す(1)式の関係がある。フォノンの平均自由行程 L は絶対温度 T と逆比例する($L \propto (1/T)$)ため、セラミックスの場合、(1)式は、下記(2)式(ただし A は比例定数)のように表され、温度上昇とともに熱伝導率は減少する傾向を示す。

【0024】

$$\lambda \propto C \cdot L \cdot v \quad \dots (1)$$

【0025】

$$\lambda = A \cdot (C \cdot L \cdot v) / T \quad \dots (2)$$

【0026】

表2に掲げた $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, La_2NiO_4 の熱伝導率は室温($\sim 300\text{K}$)で測定した値である。(2)式によれば、これらの材料の 1000°C (1273K)における熱伝導率は室温時の値の約 $1/4$ になることが推定できる。その 1000°C における推定熱伝導率値を表3に示す。

表3に示すように、これらの材料の 1000°C における熱伝導率はいずれもジルコニアのそれよりも小さいと推定でき、遮熱コーティング材料として適していると考えられる。

【0027】

【表3】

材料名	1000°C における推定熱伝導率 [W/mK]
3YSZ (比較材)	2.2 (1000°C 、文献値)
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	0.643
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	0.420
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	0.570
$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	0.435
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	0.748
$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	1.41
La_2NiO_4	0.665
LaTaO_4	0.528

【0028】

[実施例2]

本実施例では、上記実施例1で熱膨張率、熱伝導率を測定した材料の複合化することを検討した。

実施例1によれば $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ および LaTaO_4 は、そのままでは熱膨張率がジルコニアのそれよりも小さいため、遮熱コーティング材料として用いた場合に引っ張り応力が生じるおそれがある。

る。そこで、これらの材料の低熱伝導性を維持したまま高熱膨張率化を図るため、表1に掲げた他の高熱膨張率材料との複合化を検討した。

【0029】

熱膨張率差の大きい2種類のセラミックスを複合化する際に、その複合材の熱膨張率 (α_c) はTurnerの式と呼ばれる以下の(3)式で表される。(3)式中、 α は熱膨張率、 K は体積弾性率、 V は体積分率、添え字 m はマトリクス、添え字 p は添加する相である。

【0030】

$$\alpha_c = (\alpha_p V_p K_p + \alpha_m V_m K_m) / (V_p K_p + V_m K_m) \quad \dots (3)$$

【0031】

また複合材の熱伝導率 (λ_c) はMaxwell-Euckenの式と呼ばれる以下の(4)式で表される。(4)式中、 λ は熱伝導率、 V は体積分率、添え字 m はマトリクス、添え字 p は添加する相である。

【0032】

$$\lambda_c = \lambda_m \{1 + 2 V_p (1 - \lambda_m / \lambda_p) / (2 \lambda_m / \lambda_p + 1)\} / \{1 - V_p (1 - \lambda_m / \lambda_p) / (\lambda_m / \lambda_p + 1)\} \quad \dots (4)$$

【0033】

いま例えば表1、2中に示した低熱膨張性(低熱伝導性)材料 LaTaO_4 ($\alpha = 5.33$ 、 $\lambda = 2.11$)を高熱膨張性(高熱伝導性)材料 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\alpha = 11.99$ 、 $\lambda = 5.64$)に複合化させるとする。すなわち $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ をマトリクス、 LaTaO_4 を添加する相とする。 LaTaO_4 を10 vol%添加することになると $V_p = 0.1$ 、また $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ および LaTaO_4 の体積弾性率はそれぞれ $K_m = 146.7$ 、 $K_p = 213.6$ である。これらの数値を(3)式、(4)式に代入すると、

$$(3) \text{ 式より } \alpha_c = 11.06$$

$$(4) \text{ 式より } \lambda_c = 5.11$$

となる。 $\lambda_c = 5.11$ は室温熱伝導率であるから、1000℃における熱伝導率は約1/4になると推定すると $\lambda = 1.28$ となる。これは熱膨張率、熱伝

導率とも現用のジルコニア系材料のそれらにくらべて遮熱コーティングとして有利な値である。

【0034】

このように2種類の材料を複合化させることにより、熱膨張率、熱伝導率とも両者の間を取ることができ、その値は体積分率を適正に定めることにより制御できることが分かる。そしてここでは、例として $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と LaTaO_4 を複合化する場合を計算したが、表中に掲げた他の材料についても同様の検討を行うことにより熱膨張率、熱伝導率を制御できることは容易に推定できる。

従って、表1および2に掲げた材料を2種類あるいはそれ以上複合化させた材料も、遮熱コーティング材料として十分適していると考えられる。

【0035】

[実施例3]

Mg_2SiO_4 は、絶縁材料としてIC基板やパッケージ等の電子・電気機器に使用されているが、遮熱コーティングをはじめとする高温構造材料に使用された例はない。本発明者らは Mg_2SiO_4 のもつ高熱膨張性および低熱伝導性に着目し、遮熱コーティングへの適用を考え、まず Mg_2SiO_4 ならびにその類似化合物について調査した。

【0036】

Mg_2SiO_4 は鉱物名Forsteriteと呼ばれ、斜方晶、空間群Pmnbで分類される M_2SiO_4 (Mは2価の金属元素) のオリビン型構造をとる材料に属する。このような斜方晶、空間群Pmnbで分類されるオリビン型構造をとる材料には、他に Fe_2SiO_4 (鉱物名Fayalite)、 Mn_2SiO_4 (鉱物名Tephroite)、 Ni_2SiO_4 (鉱物名Liebenbergite)、 Co_2SiO_4 等がある。

【0037】

上記組成式中Mで表されている2価の金属元素は特に1種類である必要はなく、 $(\text{M}, \text{M}')_2\text{SiO}_4$ の形、例えば $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ (鉱物名Olivine)、 $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ (鉱物名Monticellite)、 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ (鉱物名Knebelite)、 $(\text{Ca}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ (鉱物名Glaucochroite)、 $(\text{Ca}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ (鉱物名Kirschsteinite) 等の材料も存在する

。この2価の金属元素の部分は $(M, M')_2$ という形で示されるように、M と M' が必ずしも 1 : 1 の比をとるとは限らず、任意の比を取ることができる。

【0038】

これらの M_2SiO_4 あるいは $(M, M')_2SiO_4$ で表される材料について熱的安定性を調べた。各材料の状態図を、図2から図11に示す。またそれぞれの状態図から読み取れる融点（または分解温度）を表4に示す。尚、図2から図11の各状態図の出典については、表9に記載している。

【0039】

【表4】

材料名	融点（または分解温度） [°C]
Mg_2SiO_4	1890
Fe_2SiO_4	1205
Mn_2SiO_4	1345
Ni_2SiO_4	1545
Co_2SiO_4	1420
$(Fe, Mg)_2SiO_4$	1205~1890
$(Ca, Mg)_2SiO_4$	1430~1490
$(Fe, Mn)_2SiO_4$	1205~1250
$(Mg, Mn)_2SiO_4$	1345~1890
$(Mg, Ni)_2SiO_4$	1630~1890
$CaMnSiO_4$	1355
$CaFeSiO_4$	1230

【0040】

遮熱コーティングとして使用することを考えると、これらのうち融点が1400℃よりも低い Fe_2SiO_4 、 Mn_2SiO_4 、 $(Fe, Mn)_2SiO_4$ 、 $CaMnSiO_4$ 、 $CaFeSiO_4$ は、明らかに不適切である。しかしながら例えば $(Fe, Mg)_2SiO_4$ の場合で分かるように、高融点の Mg_2SiO_4

Fe_2SiO_4 と低融点の Fe_2SiO_4 を複合化させることにより、その中間の融点をもった $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ を作ることが可能である。そしてその融点を Fe と Mg の比率で制御できることは図7の $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系状態図から読み取れる。従って、 Fe と Mg の場合以外でも $(\text{M}, \text{M}')_2\text{SiO}_4$ の M と M' の元素の組み合わせならびにその比率により所望の融点をもった材料を得ることが可能となることは容易に推測できる。

【0041】

そこで、組成式 Mg_2SiO_4 、 Ni_2SiO_4 、 Co_2SiO_4 、 $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Mg}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$ で表される組成物について、各構成元素の酸化物粉体を所定比となるように秤量し、ボールミルを用いて固相混合した後、乾燥させて1200℃で仮焼することにより、仮焼粉を作製した。それらの仮焼粉を粉末X線回折にて同定したところ、 SiO_2 等の未反応原料成分は残っておらず、すべての試料で単相になっていることが確認された。

【0042】

表4で掲げた材料についてその理論密度を表5に示す。ただしそれらの材料のうち融点が1400℃よりも低いため遮熱コーティングとしての使用が不適切であるものは省略した。また上記で作製した Mg_2SiO_4 、 Ni_2SiO_4 、 Co_2SiO_4 、 $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Mg}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$ 、 $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$ の各仮焼粉について1400℃で焼成し、その焼結体の密度を測定した結果も表5に記載する。ただし、これらのうち Co_2SiO_4 は焼結体の一部が熔融してしまったため測定から除外した。さらに比較材として3YSZ (3mol% $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$: イットリア部分安定化ジルコニア) の密度の値も表中に記載した。

【0043】

【表 5】

材料名	理論密度 [g/cm ³]	測定密度 [g/cm ³]	相対密度 [%]
3YSZ (比較材)	~6.00	5.844	~97.4
Mg ₂ SiO ₄	3.222	2.538	78.22
Ni ₂ SiO ₄	4.923	4.040	82.06
Co ₂ SiO ₄	4.708	—	—
(Fe, Mg) ₂ SiO ₄	3.908		
(Ca, Mg) ₂ SiO ₄	3.057	2.374	89.43
(Mg, Mn) ₂ SiO ₄	~3.67		
(Mg, Co) ₂ SiO ₄	~3.97	3.722	~93.8
(Mg, Ni) ₂ SiO ₄	~4.07	3.088	~75.9
(Ni, Co) ₂ SiO ₄	~4.82	4.249	~88.2

【0044】

比較材として提示した3YSZの相対密度が約97%であり、ほとんど緻密体になっているのに比べ、他の材料では相対密度が75~94%と低い値を示した。これはM₂SiO₄および(MM')₂SiO₄系の材料がジルコニアに比べると全般的に難焼結性であると推定できる。遮熱コーティングとして金属部品に溶射された場合、その組織は図1で示したように多数の気孔をもった状態となる。そしてそのような多数の気孔の存在により、材料の断熱性能が保てるのであるから、現用のジルコニアに比べ緻密になりにくいと思われるこれらM₂SiO₄および(MM')₂SiO₄のオリビン型構造をもった材料は、遮熱コーティングとして適していると考えられる。

【0045】

またいずれの材料も理論密度がジルコニアのその1/2~5/6程度であるため、遮熱コーティングとして施工した際に重量の軽減が図れ、ガスタービン等の効率に好影響を及ぼすことが期待できるため、そのような点でもこれらの材料は実用的に適していると考えられる。

【0046】

[実施例 4]

次に、組成式 Mg_2SiO_4 、 Ni_2SiO_4 、 $(Ca, Mg)_2SiO_4$ 、 $(Mg, Co)_2SiO_4$ 、 $(Mg, Ni)_2SiO_4$ 、 $(Ni, Co)_2SiO_4$ で表される組成物を、 $1400^\circ C$ で焼成して作製し、得られた各焼結体から $4 \times 4 \times 15 \text{ mm}$ の棒状試料を切出して、熱膨張率を測定した。 $1000^\circ C$ における熱膨張率の値を表 6 に示す。なお比較材として 3YSZ の熱膨張率の値も表中に記載した。

【0047】

【表 6】

材料名	熱膨張率 [$\times 10^{-6}/^\circ C$]
3YSZ (比較材)	9.92
Mg_2SiO_4	11.59
Ni_2SiO_4	12.59
$(Ca, Mg)_2SiO_4$	11.89
$(Mg, Co)_2SiO_4$	11.40
$(Mg, Ni)_2SiO_4$	10.97
$(Ni, Co)_2SiO_4$	10.42

【0048】

表 6 に示すように、作製したいずれの試料も熱膨張率は 3YSZ のそれよりも大きな値を示している。これは遮熱コーティングとして使用した際、下地の金属製部品との間に引っ張り応力を生じる可能性が現用のジルコニアよりも小さいということを示唆している。したがってこの点でもこれら M_2SiO_4 および $(M, M')_2SiO_4$ のオリビン型構造をもった材料は遮熱コーティングとして適していると考えられる。

【0049】

次に、組成式 Mg_2SiO_4 、 Ni_2SiO_4 、 $(Ca, Mg)_2SiO_4$ 、

(Mg, Co)₂SiO₄で表される組成物を1400℃で焼成して作製し、得られた各焼結体から直径10mmφ、厚さ1mmの円盤状試料を切出し、レーザーフラッシュ法により、熱伝導率を測定した。室温における熱伝導率の値を表7に示す。なお比較材として3YSZの熱伝導率の値(1000℃、文献値)も表中に記載した。

【0050】

【表7】

材料名	熱伝導率 [W/mK]
3YSZ (比較材)	2.2 (1000℃、文献値)
Mg ₂ SiO ₄	4.00
Ni ₂ SiO ₄	8.52
(Ca, Mg) ₂ SiO ₄	3.85
(Mg, Co) ₂ SiO ₄	3.29

【0051】

先の実施例1の中で述べたのと同様の考察を行うと、表7に掲げたMg₂SiO₄、Ni₂SiO₄、(Ca, Mg)₂SiO₄、(Mg, Co)₂SiO₄の室温(～300K)で測定した熱伝導率値に対し、1000℃(1273K)における熱伝導率はそれら室温時の値の約1/4になることが推定できる。1000℃における推定熱伝導率値を表8に示す。

【0052】

【表 8】

材料名	1000℃における推定熱伝導率 [W/mK]
3YSZ (比較材)	2.2 (1000℃、文献値)
Mg_2SiO_4	1.00
Ni_2SiO_4	2.13
$(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$	0.963
$(\text{Mg}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$	0.823

【0053】

表8に示すように、これらの材料の1000℃における熱伝導率はいずれもジルコニアのそれよりも小さいと推定でき、遮熱コーティングとして十分適していると考えられる。

【0054】

【表 9】

出版元: AMERICAN CERAMIC SOCIETY
書籍名: "PHASE DIAGRAMS FOR CERAMISTS" vol. 1~6
編者: Ernst M. Levin, Carl R. Robbins, Howard F. McMurdie
出版年: Vol. 1 1964年
Vol. 2 1969年

図番	組成式	刊番	ページ	参照図
図 2	MgO-SiO ₂ 系	Vol. 1	112ページ	Fig. 266
図 3	Fe-Si-O系	Vol. 1	59ページ	Fig. 80
図 4	Mn-Si-O系	Vol. 1	65ページ	Fig. 101
図 5	NiO-SiO ₂ 系	Vol. 2	90ページ	Fig. 2324
図 6	Co-Si-O系	Vol. 2	23ページ	Fig. 2120
図 7	FeO-MgO-SiO ₂ 系	Vol. 1	236ページ	Fig. 682
図 8	CaO-MgO-SiO ₂ 系	Vol. 1	210ページ	Fig. 598
図 9	FeO-MnO-SiO ₂ 系	Vol. 1	239ページ	Fig. 689
図 10	MgO-MnO-SiO ₂ 系	Vol. 1	242ページ	Fig. 699
図 11	MgO-NiO-SiO ₂ 系	Vol. 1	243ページ	Fig. 702

【0055】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、組成式 $A_2B_2O_7$ で表される組成物（特に構成元素 $A = La, Nd, Sr$ であり構成元素 $B = Ti, Si, Nb, Ta$ である組成物）、また組成式 X_2YO_4 で表される K_2NiF_4 構造を有する組成物（特に構成元素 $X = La, Sr$ であり、構成元素 $Y = Ni, Ti$ である組成物）、また $Sr_3Ti_2O_7$ 、 $Sr_4Ti_3O_{10}$ 、あるいは $LaTaO_4$ で表される組成物、さらにこれらの組成物を2種類あるいはそれ以上複合した組成物を主体として含んでいることで、現用のジルコニアにくらべ、高熱膨張率かつ低熱伝導率を示す、遮熱コーティング膜に用いて好適な材料を提供することができる。

【0056】

また本発明によれば、組成式 M_2SiO_4 あるいは $(MM')_2SiO_4$ で表されるオリビン型構造をもった組成物（特に、構成元素 $M=Mg, Ni$ 、ならびに構成元素 $M'=Ca, Co, Ni, Fe, Mn$ である組成物）を主体として含んでいることで、現用のジルコニアにくらべ高熱膨張率かつ低熱伝導率を示し、さらに軽量であり、安価な遮熱コーティング材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、遮熱コーティングの組織の模式図

【図2】 図2は、 $MgO-SiO_2$ 系の状態図

【図3】 図3は、 $FeO-SiO_2$ 系の状態図

【図4】 図4は、 $MnO-SiO_2$ 系の状態図

【図5】 図5は、 $NiO-SiO_2$ 系の状態図

【図6】 図6は、 $CoO-SiO_2$ 系の状態図

【図7】 図7は、 $FeO-MgO-SiO_2$ 系の状態図

【図8】 図8は、 $CaO-MgO-SiO_2$ 系の状態図

【図9】 図9は、 $FeO-MnO-SiO_2$ 系の状態図

【図10】 図10は、 $MgO-MnO-SiO_2$ 系の状態図

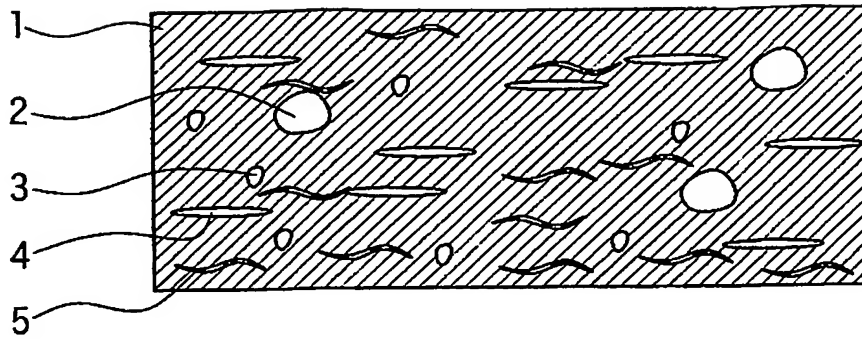
【図11】 図11は、 $Mg_2SiO_4-Ni_2SiO_4$ 系の状態図

【符号の説明】

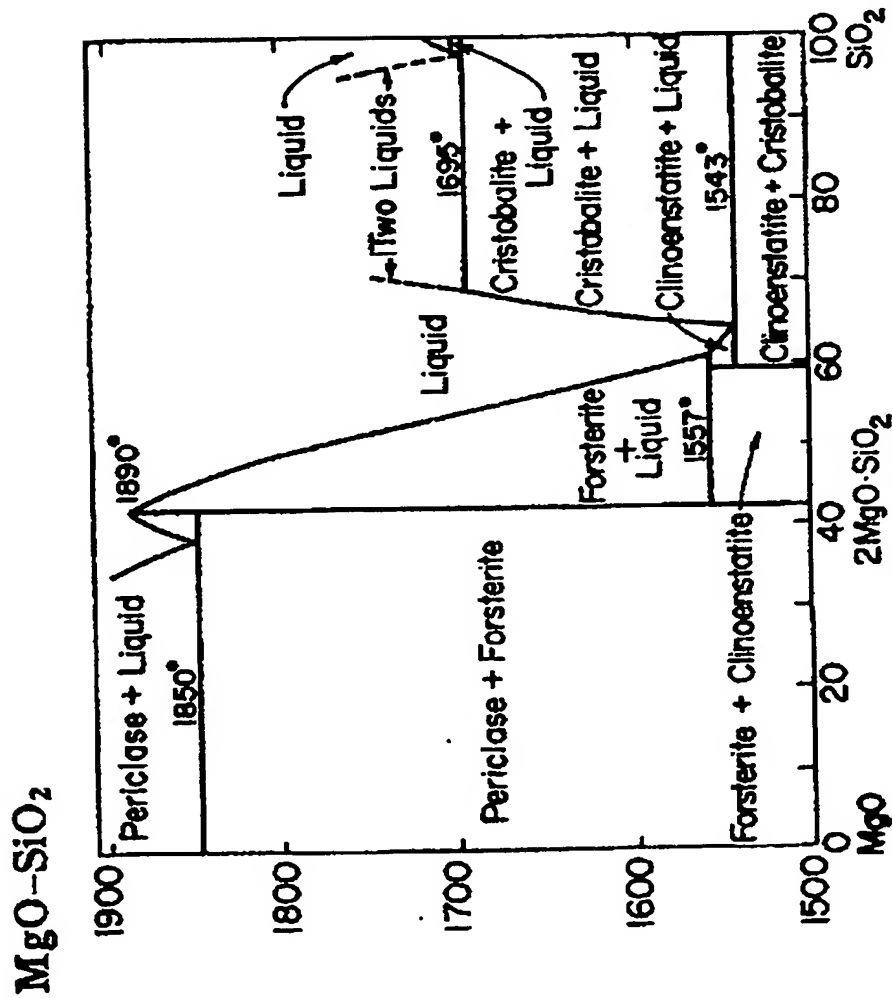
- | | | | | | |
|---|---------|---|------------------|---|-----------------|
| 1 | ジルコニア母材 | 2 | 数十 μm 径の大気孔 | 3 | 数 μm 径の小気孔 |
| 4 | 線状気孔 | 5 | 線状気孔 | | |

【書類名】 図面

【図 1】

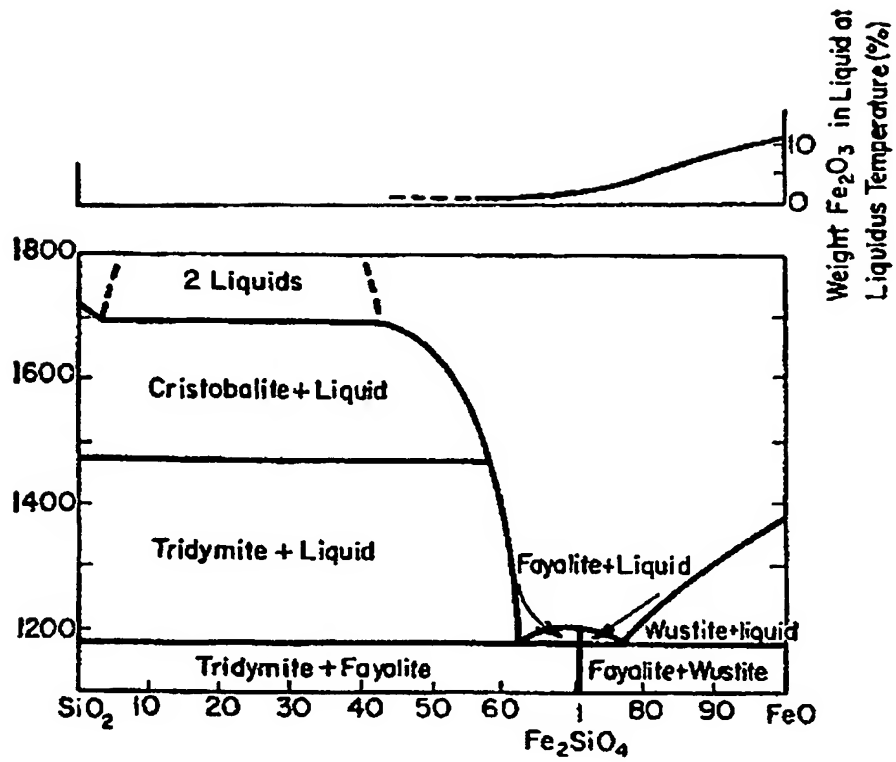


【図 2】

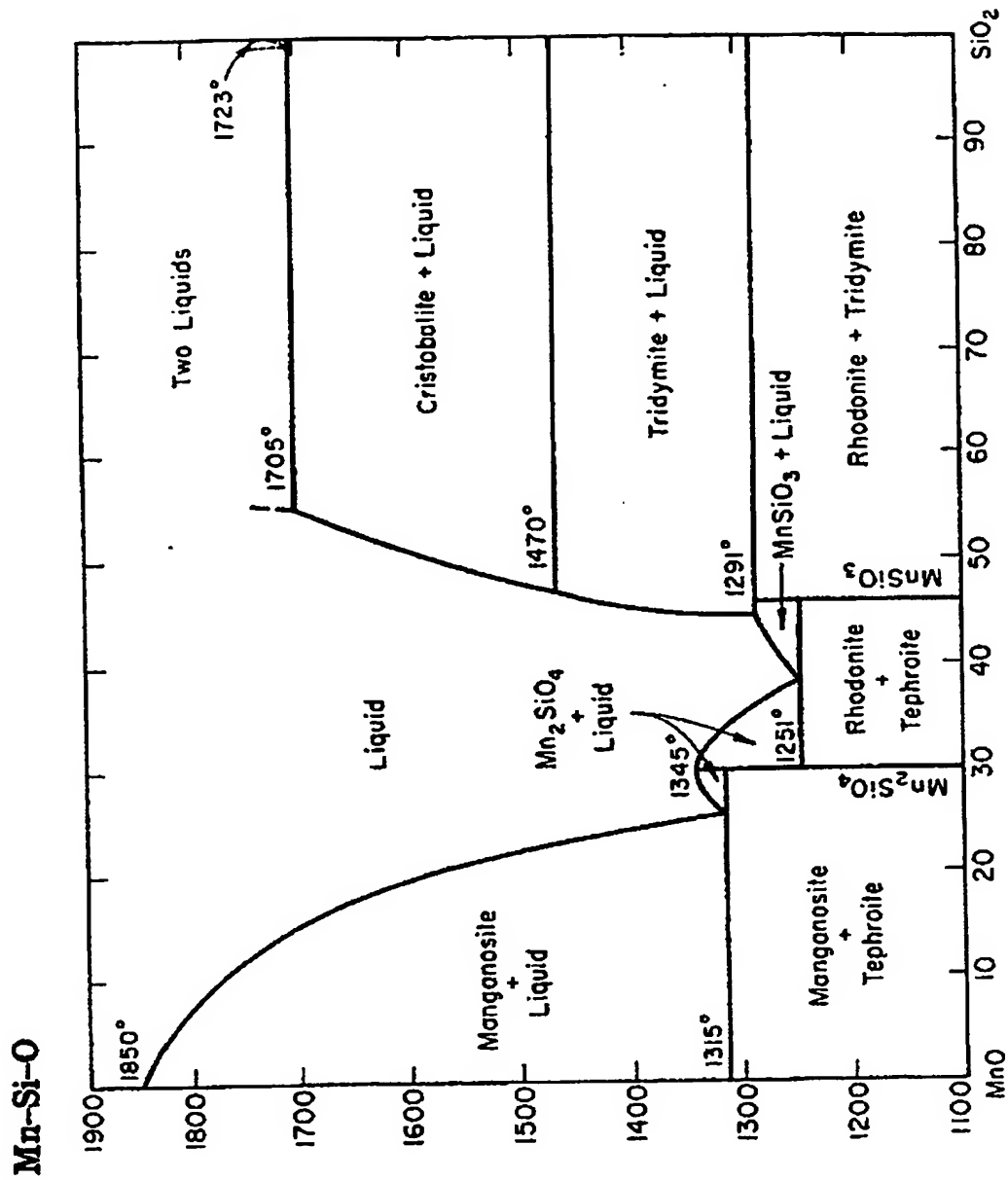


【図 3】

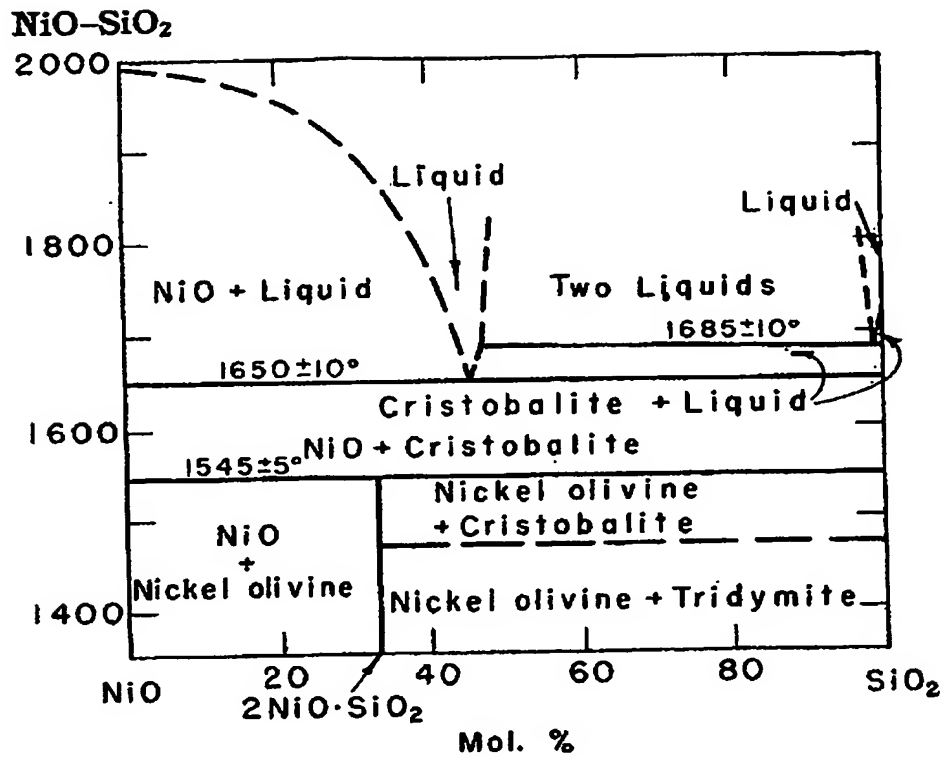
Fe-Si-O



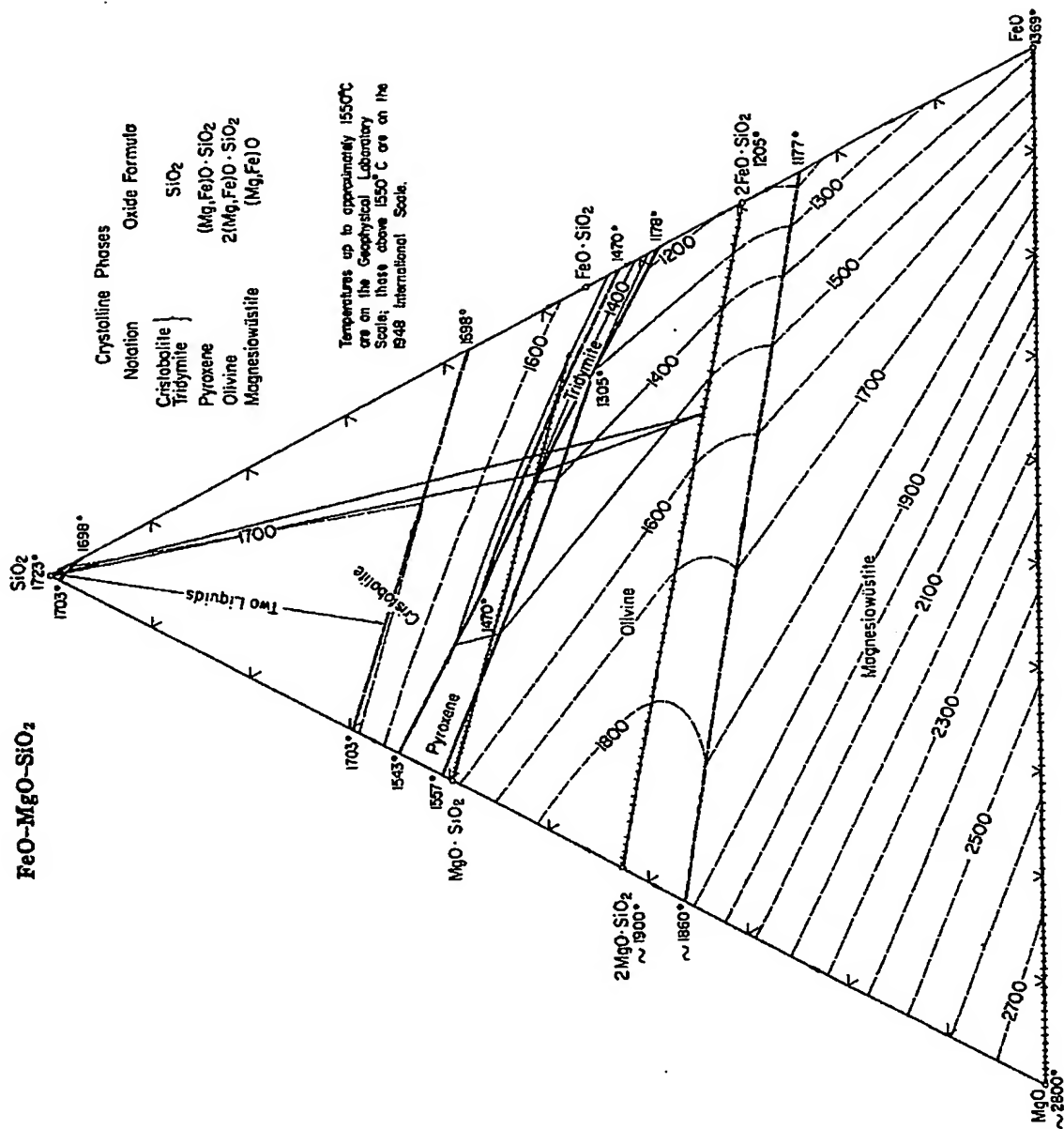
【図 4】



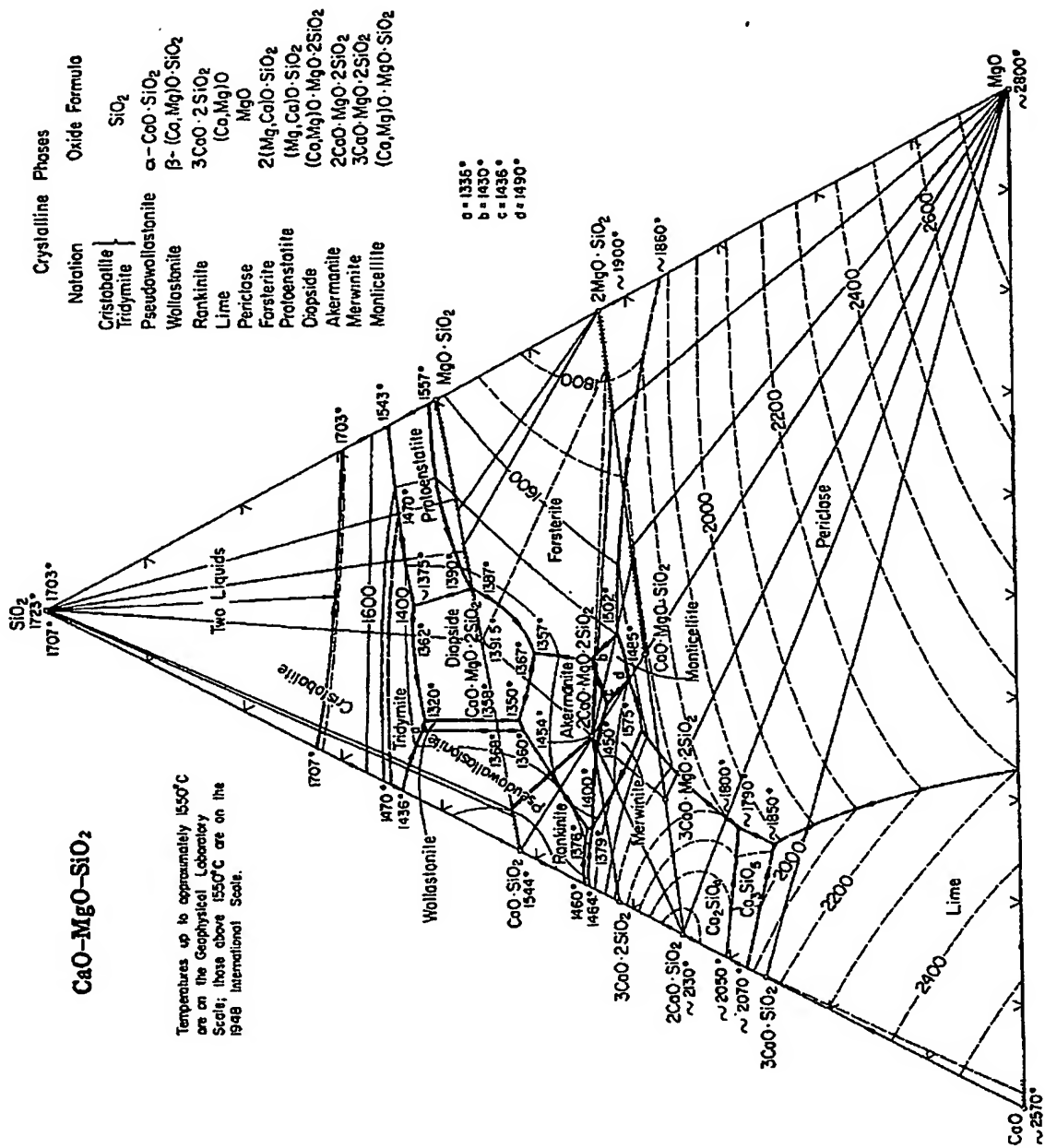
【図5】



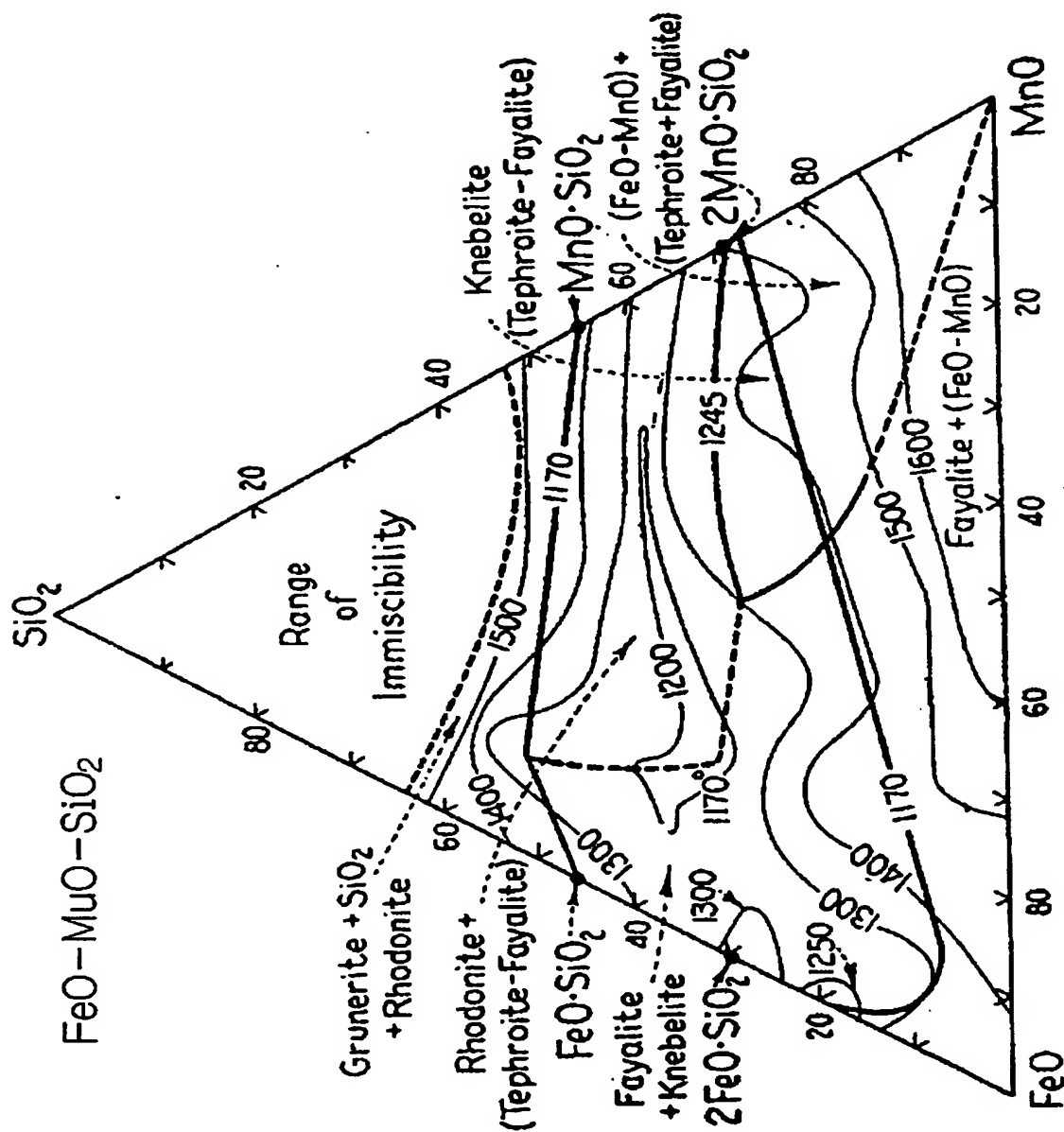
【図 7】



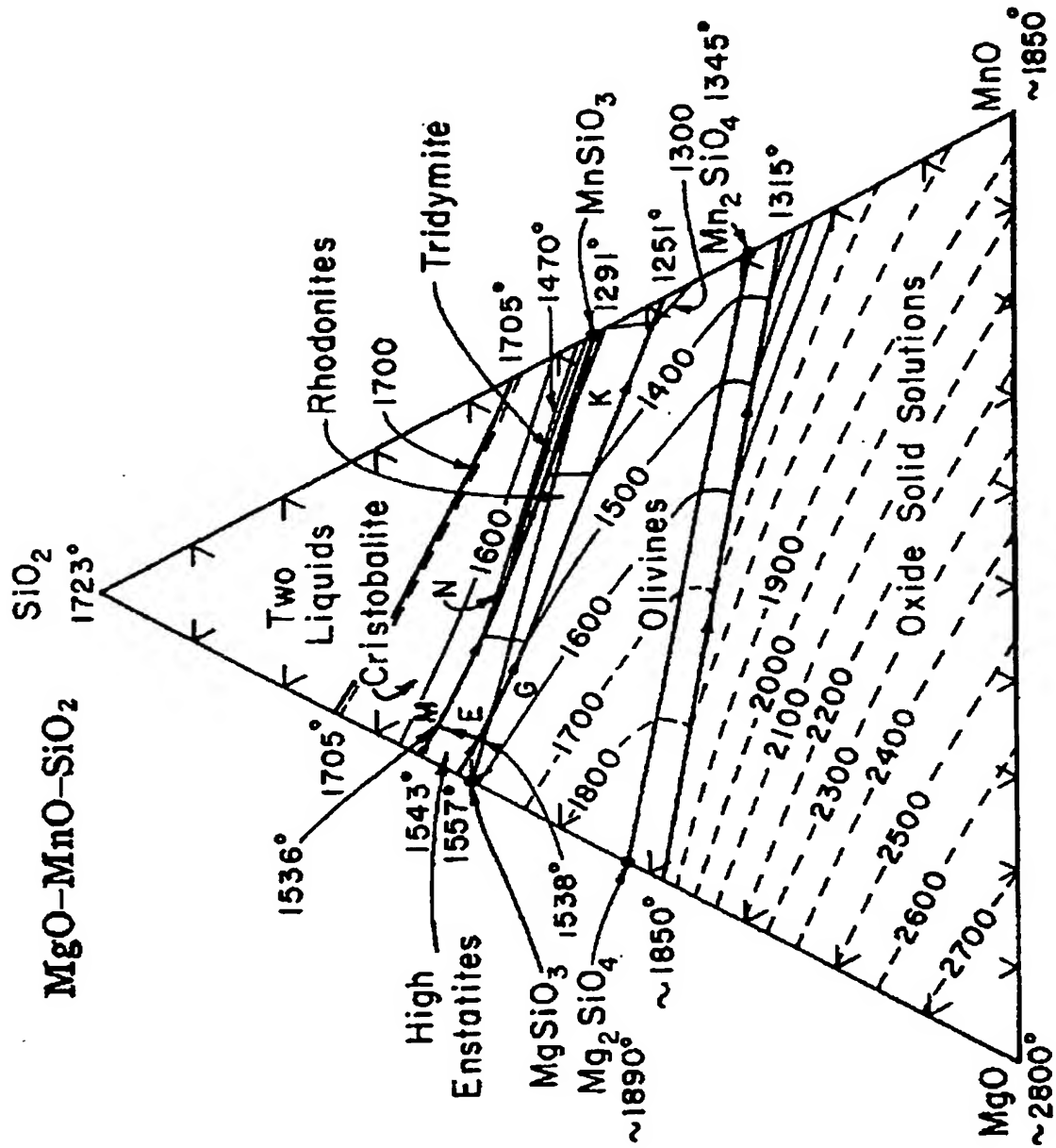
【図 8】



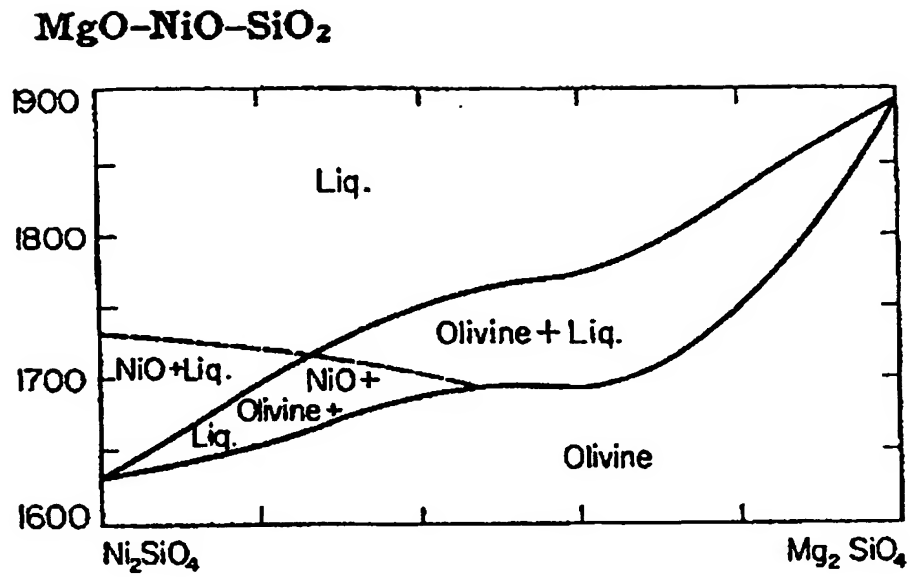
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 相転移といった問題を抱えず、融点が使用温度域よりも高く、熱伝導率がジルコニアのそれよりも小さく、かつ熱膨張率がジルコニアのそれよりも大きい、新規の遮熱コーティング材料を提供する。

【解決手段】 本発明の遮熱コーティング材料は、ペロプスカイトから派生した斜方晶あるいは単斜晶構造（例えば組成式 $A_2B_2O_7$ で表される板状ペロプスカイト構造）、あるいは c 軸/ a 軸比が 3 以上である正方晶の層状構造（例えば K_2NiF_4 構造や $Sr_3Ti_2O_7$ 構造、 $Sr_4Ti_3O_{10}$ 構造）を有する組成物、さらには組成式 $LaTaO_4$ で表される組成物、さらにまた、組成式 M_2SiO_4 もしくは $(MM')_2SiO_4$ （ただし M 、 M' は 2 価の金属元素）で表されるオリビン型構造を有する組成物を主体として含む遮熱コーティング材料とされている。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-085609
受付番号	50300493470
書類名	特許願
担当官	神田 美恵 7397
作成日	平成15年 4月 2日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000006208
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
【氏名又は名称】	三菱重工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100112737
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	藤田 考晴
----------	-------

【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	志賀 正武
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	高橋 詔男
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】	青山 正和
----------	-------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 5 6 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 0 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号
氏 名 三菱重工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号
氏 名 三菱重工業株式会社